



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 30 408 A 1**

⑤1 Int. Cl. 5:
B 01 D 53/36
F 01 N 3/18
F 23 J 15/00

②1 Aktenzeichen: P 42 30 408.3
②2 Anmeldetag: 11. 9. 92
④3 Offenlegungstag: 18. 3. 93

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
13.09.91 JP P 235036/91

⑦1 Anmelder:
Aisin Seiki K.K., Kariya, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Pellmann, H., Dipl.-Ing.; Grams,
K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Yamaguro, Akira, Chiryu, Aichi, JP; Haramura,
Shigenori, East Sussex, GB; Minamoto, Naoki,
Toyota, Aichi, JP; Oshima, Yujiro; Muraki, Hideaki,
Nagoya, Aichi, JP; Abe, Katsushi, Aichi, JP; Yokota,
Koji; Kawahara, Kazuo, Nagoya, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Reduzierung der Stickoxide in einer kontinuierlichen Verbrennung durchführenden Brennkraftmaschine und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

⑤7 Es wird eine Vorrichtung zum Herabsetzen des Anteiles der Stickoxide in einer Verbrennungsvorrichtung eines Stirlingmotors, die eine kontinuierliche Verbrennung durchführt, beschrieben, die eine Brennkammer, Einrichtungen zum Versorgen der Brennkammer mit Brennstoff und Luft, einen Abgaskanal zum Abgeben eines durch die Verbrennung in der Brennkammer erzeugten Abgases, eine im Abgaskanal angeordnete katalytische Einheit zum Reinigen des abgegebenen Abgases von toxischen Komponenten und Wasserstoffzuführeinrichtungen zum Zuführen von Wasserstoffgas zum Abgas, das in die katalytische Einheit eindringt, umfaßt. Das Wasserstoffgas wird dem Abgas, das in die katalytische Einheit eingedrungen ist, zugeführt, und das Abgas wird dann in einer Umgebung auf vergleichsweise niedrigen Temperaturen von weniger als 250°C katalytisch reduziert, wodurch der Anteil der Stickoxide im Abgas herabgesetzt wird.

DE 42 30 408 A 1

DE 42 30 408 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Reduzieren der von einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Verbrennung einer Brennkraftmaschine mit äußerer Verbrennung, einem Heizkessel etc. abgegebenen Stickoxide. Genauer gesagt betrifft die Erfindung ein Reinigungssystem zum wirksamen Reinigen von Stickoxiden durch Reduktion, ohne die ausgezeichneten Brennstoffverbrauchseigenschaften einer Brennkraftmaschine, wie beispielsweise eines Stirlingmotors, in Mitleidenschaft zu ziehen und ohne durch die Konzentration des im Abgas mit vorhandenen Sauerstoffs beeinflusst zu werden.

Im Betrieb eines Stirlingmotors, bei dem es sich um eine Brennkraftmaschine mit äußerer Verbrennung handelt, wird ein Arbeitsgas durch Verbrennen eines Brennstoffs unter Verwendung eines Brenners, der in einer Brennkammer angeordnet ist, erhitzt, wonach man das Arbeitsgas expandieren läßt. Bei der Erhitzung des Arbeitsgases durch Verbrennung unter Verwendung eines Brenners macht man üblicherweise von der Verbrennungswärme Gebrauch, die erzeugt wird, indem man das Innere einer Brennkammer mit Brennstoff und Luft für die Verbrennung versorgt und den Brennstoff auf einer hohen Temperatur verbrennt. Das aus einer derartigen Verbrennung resultierende Abgas wird über einen Abgaskanal in die Atmosphäre abgegeben. In diesem Fall wird der Brennstoff zusammen mit Verbrennungsluft bei hoher Temperatur vollständig verbrannt, so daß das Abgas keinerlei toxische Bestandteile enthält. Wenn jedoch die Verbrennung unter Bedingungen durchgeführt wird, bei denen die Luftkonzentration niedrig ist (d. h. bei denen ein niedriger Überschußkoeffizient vorhanden ist), kann nicht vermieden werden, daß das aus der kontinuierlichen Verbrennung entstehende Abgas Stickoxide (NOx) enthält, obwohl die Menge an den nicht verbrannten Bestandteilen HC und CO im Abgas gering ist.

Verfahren zum Reduzieren des Stickoxidanteils im Abgas, das durch eine Vorrichtung mit kontinuierlicher Verbrennung erzeugt wird, umfassen ein abgemagertes Verbrennungsverfahren, ein Verfahren, bei dem ein ternärer Katalysator Verwendung findet, etc. Wenn man jedoch die kontinuierliche Verbrennungsvorrichtung eines Stirlingmotors o. ä. betrachtet, wird die bei einem abgemagerten Verbrennungsverfahren zugeführte Luft in einer großen Menge verwendet, so daß auf diese Weise die Flammentemperatur der Verbrennung absinkt. Darüber hinaus wird durch eine Erhöhung der zugeführten Luftmenge die vom Luftzuführgebläse verbrauchte Energie erhöht, was wiederum einen Abfall im Wirkungsgrad des Motors zur Folge hat. Daher wird die Verbrennung normalerweise mit einem niedrigen Überschußkoeffizient, d. h. einem von 1,1 bis 1,3 reichenden Überschußkoeffizient, durchgeführt. Folglich führt ein solches Verbrennungsverfahren nicht zu einer abgemagerten Verbrennung und wird nicht den Bedingungen zur Herabsetzung der Stickoxide gerecht.

Aus diesen Gründen hat man die Verwendung eines ternären Katalysators in Betracht gezogen. Bei einem Verfahren, bei dem ein ternärer Katalysator Verwendung findet, werden das im Abgas vorhandene NOx, CO und HC durch einen Reinigungskatalysator chemisch in nicht toxische Verbindungen überführt, wie beispielsweise N₂, CO₂ und H₂O. Da die chemische Umwandlung zur gleichen Zeit wie die Oxidation und Reduktion stattfindet, ist es erforderlich, daß das Abgas auf einer

niedrigen Sauerstoffkonzentration gehalten wird, um den Wirkungsgrad der Reduktion zu steigern. Darüber hinaus ist die in der Sauerstoffkonzentration zulässige Änderung sehr gering. Um dieses Verfahren durchzuführen, ist es daher erforderlich, daß die Menge des zugehörigen Brennstoffs und der zugeführten Verbrennungsluft mit großer Genauigkeit gesteuert wird. Richtig gesagt, die HC- und CO-Bestandteile sind bei einer kontinuierlichen Verbrennung gering, selbst bei einem niedrigen Überschußkoeffizienten, so daß daher die Verwendung eines ternären Katalysators nicht unbedingt erforderlich ist. Wenn ein ternärer Katalysator verwendet wird, muß die Temperatur des Abgases auf 400 ≈ 450°C oder mehr erhöht werden. Wenn das Abgas auf eine hohe Temperatur erhöht wird, kann keine ausreichende Vorerhitzung der Luft vom Abgas durchgeführt werden, so daß die Temperatur der dem Verbrennungsbereich zugeführten Luft fällt. Hierdurch wird ein Absinken des Wirkungsgrades des Motors verursacht, was unerwünscht ist. Da darüber hinaus das Abgas eine hohe Temperatur aufweist, sinkt die Haltbarkeit des Katalysators, und die Kosten steigen, da teure Edelmetalle für den Katalysator eingesetzt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herabsetzung des von einer Vorrichtung mit kontinuierlicher Verbrennung abgegebenen Stickoxidanteils zur Verfügung zu stellen, mit dem bzw. der die vorstehend aufgezeigten Probleme des Standes der Technik gelöst werden.

Die Erfindung bezweckt ferner die Schaffung eines Verfahrens und einer Vorrichtung, mit dem bzw. der die in einem Abgas, das von der Vorrichtung mit kontinuierlicher Verbrennung einer Brennkraftmaschine mit äußerer Verbrennung, einem Kessel o. ä. abgegeben wird, enthaltenen Stickoxide durch Reinigung reduziert werden, ohne den Wirkungsgrad der Verbrennungsvorrichtung zu verringern, und zwar unabhängig von der Konzentration des im Abgas enthaltenen Sauerstoffs.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zum Herabsetzen des Stickoxidanteiles in einer Verbrennungsvorrichtung, die eine kontinuierliche Verbrennung durchführt, gelöst, bei dem der Stickoxidanteil, der im Verbrennungsabgas, das Sauerstoff enthält und durch die Verbrennung eines zugeführten Brennstoffs erzeugt wird, enthalten ist, herabgesetzt wird, indem man das Abgas durch eine Katalysatoreinheit leitet. Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte: Zuführen von Wasserstoff zum Abgas, das in die Katalysatoreinheit eindringt, und katalytisches Reduzieren des Abgases, das zusammen mit dem Wasserstoff zugeführt wurde, in einer Umgebung mit einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von weniger als 250°C, um auf diese Weise den Anteil der Stickoxide herabzusetzen.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird ferner durch eine Vorrichtung zum Herabsetzen des Stickoxidanteils bei einer kontinuierlichen Verbrennung durchführenden Verbrennungsvorrichtung gelöst, die eine Brennkammer, erste Zuführeinrichtungen zum Versorgen der Brennkammer mit Brennstoff und Luft, einen Abgaskanal zum Abgeben des durch die Verbrennung in der Brennkammer erzeugten Abgases, im Abgaskanal angeordnete katalytische Einrichtungen zum Reinigen von im abgegebenen Abgas enthaltenen toxischen Bestandteilen und zweite Zuführeinrichtungen zum Zuführen von Wasserstoff zu dem in die katalytischen Einrichtungen eindringenden Abgas umfaßt.

Beispiele von Vorrichtungen, die als zweite Einrichtung

tungen zum Zuführen von Wasserstoff verwendet werden können, umfassen einen Reformer zum Modifizieren des Wasserdampfes im Brennstoff, eine Vorrichtung zum teilweisen Oxidieren des Brennstoffs und eine elektrolitische Vorrichtung, bei der eine Protonen-leitende Membran Verwendung findet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herabsetzen des Anteiles der Stickoxide in einer Verbrennungsvorrichtung wird das reduzierende Wasserstoffgas mit dem in die katalytische Vorrichtung eingeführten Abgas vermischt. Durch den Kontakt mit dem Reinigungskatalysator in der katalytischen Vorrichtung werden die Stickoxide durch katalytische Reduktion unter niedrigen Temperaturbedingungen, d. h. bei Temperaturen von weniger als 250°C, gereinigt.

Wenn Wasserstoff in einer Menge zugeführt wird, die zur Reduktion der im Abgas enthaltenen Stickoxide ausreichend ist, können die Stickoxide unabhängig von der Konzentration des im Abgas vorhandenen Sauerstoffs in wirksamer Weise gereinigt werden. Darüber hinaus kann durch den Einschluß des Wasserstoffs die Reinigung des Abgases im Vergleich zu einem Fall, bei dem kein Wasserstoff vorhanden ist, bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt werden. Folglich wird die Haltbarkeit des Katalysators verbessert. Darüber hinaus kann der Katalysator selbst eine katalytische reduzierende Funktion besitzen, so daß hierdurch Kosten gesenkt werden können. Da die Temperatur des Abgases erniedrigt wird, kann die Wärme zum Vorerhitzen der Verbrennungsluft eingesetzt werden, wodurch der Wirkungsgrad der Vorerhitzung ansteigt.

Bei der erfindungsgemäß ausgebildeten Vorrichtung zum Herabsetzen des Stickoxidanteils in einer Verbrennungsvorrichtung wird das durch kontinuierliche Verbrennung entstehende Abgas mit gasförmigem Wasserstoff versorgt, so daß die Stickoxide durch eine katalytische Reduktion mit dem Reinigungskatalysator entfernt werden können. Da diese katalytische Reduktion bei einer niedrigen Temperatur von weniger als 250°C stattfindet, nimmt der Wirkungsgrad der Verbrennungsvorrichtung nicht ab. Ferner muß die zugeführte Wasserstoffmenge nur ausreichend groß sein, um den Stickoxidgehalt zu reduzieren, und das Gas kann zusammen mit einem oxidierenden Gas, wie beispielsweise Sauerstoff, vorhanden sein. Das bedeutet, daß absolut reines Wasserstoffgas nicht verwendet werden muß. Mit anderen Worten, es kann auch billiges Wasserstoffgas verwendet werden, das andere Gase einschließt. Beispiele hierfür sind elektrolysiertes Gas, das durch Verwendung einer Protonen-leitenden Membran erhalten wurde, Wasserstoffgas, das durch Modifikation von als Brennstoff dienendem Wasserstoff erhalten wurde, und Wasserstoffgas, das durch einen Teilverbrennungsprozeß erhalten wurde. Da darüber hinaus die Reinigung bei einer niedrigen Temperatur von weniger als 250°C durchgeführt wird, kann der Katalysator im Abgaskanal angeordnet sein. Ferner ist für die Reinigung des Abgases eine Temperaturregelung nicht unbedingt erforderlich.

Erfindungsgemäß können somit Stickoxide, die in einem Abgas enthalten sind, das bei einer Verbrennung in einer kontinuierlichen Verbrennungsvorrichtung einer Brennkraftmaschine mit äußerer Verbrennung, einem Kessel o. ä. erzeugt wird, rasch bei niedrigen Temperaturen von weniger als 250°C reduziert oder eliminiert werden, ohne daß dies durch die Konzentration des im Abgas vorhandenen Sauerstoffs beeinflusst wird, indem Wasserstoff in einer Menge zugeführt wird, die der

Menge der Stickoxide angemessen ist. Hierdurch wird es möglich, den Wirkungsgrad des Systems zu erhöhen, indem man die Verbrennungstemperatur erhöht, was bei einer herkömmlich ausgebildeten Vorrichtung nicht durchgeführt werden kann, da sich hier ein Anstieg des Anteils an Stickoxiden ergeben würde. Dadurch, daß die Vorrichtung bei einem niedrigen Überschußkoeffizienten betrieben wird, muß nur eine geringe Luftmenge zugeführt werden. Hierdurch wird es möglich, die erforderliche Energie des Gebläses sowie die Geräuscentwicklung zu reduzieren. Da ein vergleichsweise billiger Katalysator aus Platin o.ä. in einer Niedrigtemperaturumgebung von weniger als 250°C verwendet werden kann, wird auch die Haltbarkeit des Katalysators verbessert.

Des weiteren ist es in der Theorie möglich, Abgas zu erhalten, das keine Stickoxide mehr aufweist, was beim Stand der Technik nicht erreichbar ist. Dies wiederum macht es möglich, einen wirkungsvollen Stirlingmotor mit niedriger Umweltverschmutzung und einem verbesserten thermischen Wirkungsgrad zu erhalten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung im einzelnen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Gesamtdarstellung der Konstruktion einer Vorrichtung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 2 eine Gesamtdarstellung einer zweiten Ausführungsform, bei der eine Wasserstoffquelle gemäß **Fig. 1** mit einem Zuführsteuerventil versehen ist;

Fig. 3 eine Gesamtansicht einer dritten Ausführungsform der Vorrichtung, bei der Luft für einen Teilverbrennungsprozeß außerhalb einer Brennkammer eingeführt und der durch Oxidation hergestellte Wasserstoff als Wasserstoffquelle verwendet wird;

Fig. 4 eine vergrößerte Ansicht eines Teiles der Wasserstoffquelle der **Fig. 3**;

Fig. 5 eine Gesamtansicht eines Ausführungsbeispiels, bei dem eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff in einer Brennkammer gemäß **Fig. 3** vorgesehen ist;

Fig. 6 eine Gesamtansicht einer vierten Ausführungsform der Vorrichtung, bei der die Wasserstoffquelle durch Elektrolyse bei der Anordnung der Brennkammer wie in **Fig. 1** realisiert wird; und

Fig. 7 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Abgastemperatur und der NO_x-Umwandlungsrate bei sich ändernder Wasserstoffkonzentration zeigt.

Erste Ausführungsform

Diese Ausführungsform findet bei der Verbrennungsvorrichtung eines Stirlingmotors Verwendung. Die Gesamtkonstruktion dieser Ausführungsform ist in **Fig. 1** gezeigt.

Wie **Fig. 1** zeigt, besitzt die Verbrennungsvorrichtung eines Stirlingmotors eine Brennkammer 1, eine Brennstoffquelle 2 zum Versorgen der Brennkammer 1 mit Brennstoff, eine Luftquelle 3 zum Versorgen der Brennkammer 1 mit Luft, einen Abgaskanal 4 zum Abführen von Abgas von der Brennkammer 1, eine katalytische Einheit 5, die im Abgaskanal 4 angeordnet ist, und eine Wasserstoffgasquelle 6, die über das Innere der Brennkammer 1 mit dem Abgaskanal 4 verbunden ist.

Die Brennkammer 1 besitzt die Form eines mit einem Boden versehenen Zylinders, dessen Umfang von einer adiabatischen Wandfläche bedeckt ist. Der Boden der Brennkammer 1 ist mit radial verlaufenden Heizrohren

10 versehen, die mit einem Arbeitsgas zum Betreiben des Stirlingmotors gefüllt sind. Ein Wärmetauscher 11, in dem Verbrennungsluft durch die Verbrennungswärme vorerhitzt wird, ist allgemein in der Form eines Zylinders außerhalb der Heizrohre 10 angeordnet. Eine Zündeinheit 12 mit einer Brennstoffeinspritzdüse 13 und einer Zündvorrichtung (nicht gezeigt) ist in der Mitte der Krone der Brennkammer vorgesehen und liegt den Heizrohren 10 gegenüber. Der Wärmetauscher 11 steht mit dem Verbrennungsteil in Verbindung.

Die Brennstoffquelle 2 ist so ausgebildet, daß sie der Brennstoffeinspritzdüse 13 über ein Ventil 20, das von einer Steuereinheit 7 gesteuert wird, Brennstoff zuführen kann.

Die Luftquelle 3 besitzt ein Gebläse 30, das von der Steuereinheit 7 gesteuert wird, und ist so ausgebildet, daß ein Luftstrom vom Gebläse 30 in den Wärmetauscher 11 eindringt. Die in den Wärmetauscher 11 eingeströmte Luft wird dadurch erhitzt und dringt dann in die Zündeinheit 12 ein. Hier wird die erhitzte Luft mit einem atomisierten Brennstoff vermischt, der von der Brennstoffeinspritzdüse 13 eingespritzt wurde. Das Gemisch wird gezündet, und die entstandene Flamme wird in das Innere der Brennkammer 1 abgegeben.

Der Abgaskanal 4 mündet an einem Abschnitt der Seitenwand der Brennkammer 1 in der Nähe ihres Bodens und verbindet die Brennkammer 1 mit der Außenseite. Die katalytische Einheit 5 ist im Abgaskanal 4 an einer Stelle angeordnet, an der das Abgas eine vorgegebene Temperatur annimmt. Die katalytische Einheit 5 besteht beispielsweise aus einem wabenförmigen Träger, der zur Lagerung eines üblichen ternären Katalysators dient.

Die Wasserstoffgasquelle 6, die ein kennzeichnendes Merkmal dieser Ausführungsform darstellt, umfaßt eine Versorgungsvorrichtung 60 mit entionisiertem Wasser, eine Mischvorrichtung 61 zum Vermischen des von der Versorgungsvorrichtung 60 zugeführten Wassers mit einem Teil des zur Brennstoffeinspritzdüse 13 geführten Brennstoffs, einen Dampfreformer 62, der in der Brennkammer 1 an einer Stelle montiert ist, an der eine vorgegebene Temperatur erreicht wird, einen Hot-Shift-Converter 63 und einen Cold-Shift-Converter 64. Das vom Cold-Shift-Converter 64 erzeugte Wasserstoffgas wird in das Innere des Abgaskanales 4 eingeführt. Durch die in der Brennkammer 1 herrschende Wärme werden in der Wasserstoffgasquelle 6 dieser Ausführungsform etwa 80 Gew.-% des Gemisches aus Brennstoff und Wasser zu Wasserstoffgas. Dieses Wasserstoffgas wird der katalytischen Einheit 5 innerhalb des Abgaskanales 4 zugeführt.

Bei der auf diese Weise ausgebildeten Ausführungsform wird somit LNG-Brennstoff, der von der Brennstoffquelle 2 zugeführt wird, von der Brennstoffeinspritzdüse 13 in die Brennkammer 1 eingespritzt. Zur gleichen Zeit wird das Gebläse 30 angetrieben, so daß Luft in den Wärmetauscher 11 eingeführt wird. Die Luft wird der Zündeinheit 12 zugeführt. Hier werden Brennstoff und Luft vermischt, das Gemisch wird gezündet, und die entstehende Flamme wird in die Brennkammer 1 eingeführt.

Die Heizrohre 10 in der Brennkammer 1 werden durch die von der Zündeinheit 12 abgegebene Flamme erhitzt, und der Stirlingmotor wird kontinuierlich angetrieben. Das aus der Verbrennung entstandene Abgas wird gekühlt, indem man es einem Wärmetausch mit Luft dem Wärmetauscher 11 unterzieht, und das gekühlte Abgas strömt in die katalytische Einheit 5 innerhalb

des Abgaskanales 4.

In der katalytischen Einheit 5 wird das aus der Verbrennung resultierende Abgas mit dem von der Wasserstoffgasquelle 6 zugeführten Wasserstoffgas in Kontakt gebracht. Auf diese Weise werden die Stickoxide durch den Wasserstoff chemisch reduziert. Das entstandene Abgas wird in einem von den Stickoxiden gereinigten Zustand in die Atmosphäre abgegeben.

Versuch

Bei der Durchführung eines Versuches unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung wurde die Menge des in das Abgas der Verbrennung eingeführten Wasserstoffgases verändert, und die Beziehung zwischen der Temperatur des Abgases am Einlaß des Katalysators und der Umwandlungsrate der Stickoxide wurde untersucht. Der für die Reinigung verwendete Katalysator war ein monolythischer Katalysator, der 2 g Platin pro 1 l katalytischen Volumens trug. Der Katalysatorwert SV, der dem Gasströmungsdurchsatz (l/h) geteilt durch das Katalysatorvolumen (l) entspricht, betrug 50 000/h. Das durch die Verbrennung innerhalb der Brennkammer 1 entstandene Abgas setzte sich etwa aus 10 % CO₂, 79% N₂, 4% O₂, 100 ppm CO, 7% H₂O und 500 ppm NO_x zusammen, und zwar in einem Zustand, in dem kein Wasserstoff zugeführt wurde. Die maximale Menge der Abgabe der Stickoxide betrug 500 ppm.

Die Menge an Wasserstoffgas wurde verändert, um Konzentrationswerte an Wasserstoff von 0, 270, 540, 810 und 1080 ppm nach dessen Mischung mit dem Abgas zu erhalten. Die NO_x-Umwandlungsrate wurde bei jedem der vorstehend erwähnten Werte gemessen. Die Ergebnisse sind im Diagramm der Fig. 7 gezeigt, in dem die Temperatur des Abgases am Einlaß des Katalysators entlang der horizontalen Achse und die Umwandlungsrate der Stickoxide entlang der vertikalen Achse aufgetragen ist.

Das Diagramm zeigt an, das dann, wenn sich die Wasserstoffkonzentration auf dem hohen Wert von 1080 ppm befindet, eine hohe NO_x-Umwandlungsrate von etwa 90% selbst in einem niedrigen Bereich der Einlaßgastemperaturen von 100 ≈ 170°C erhalten wird. Wenn die Einlaßtemperatur 200°C übersteigt, tritt ein scharfer Abfall der NO_x-Umwandlungsrate auf. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß eine Oxidationsreaktion stattfindet, da der ebenfalls vorhandene Sauerstoff bei Temperaturen über 200°C aktiviert wird. Das Zuführverhältnis von Wasserstoff zu den Stickoxiden bei einer Wasserstoffgaskonzentration von 1080 ppm beträgt etwa 5.

In einem Fall, in dem das Wasserstoffgas und der Brennstoff mit diesem Zuführverhältnis (5) von Wasserstoff zu Stickoxiden, das in den speziell gewünschten Bereich fällt, zugeführt werden, besitzt der der Wasserstoffquelle 6 zugeführte Brennstoff einen Strömungsdurchsatz im Bereich von 0,65 l/min. Das entspricht etwa 0,3% eines Brennstoffdurchsatzes von 173 l/min in einem Fall, bei dem der Brennstoff LNG ist und die Verbrennungsleistung eines Stirlingmotors 120 kW beträgt. Man kann daher erkennen, daß der der Wasserstoffgasquelle 6 zugeführte Brennstoff eine sehr geringe Auswirkung auf den Gesamtwert des Brennstoffverbrauches besitzt.

Im Gegensatz zu einer Kolbenmaschine mit innerer Verbrennung ist ein Stirlingmotor so aufgebaut, daß absolut keine Vermischung von Schmiermittel mit dem Abgas stattfindet. Das bedeutet, daß der Katalysator

keinem durch die Verbrennung von Schwefel oder Phosphor, insbesondere in Schmiermitteln enthaltenem Schwefel, entstandenem SO_2 ausgesetzt ist. Daher erfährt der Katalysator keine Qualitätsverschlechterung durch die toxischen Auswirkungen von SO_2 . Des weiteren kann der Reinigungskatalysator an der Stelle einer vorgegebenen Gastemperatur am am weitesten abstromseitig gelegenen Punkt im Abgassystem angeordnet werden, so daß er an einer Stelle genutzt werden kann, an der die Temperatur von etwa 170°C bis 100°C reicht. Es besteht somit absolut keine Gefahr einer thermischen Qualitätsverschlechterung, da der Katalysator bei einer Temperatur verwendet werden kann, die weit unter der Grenze des thermischen Widerstandes des Katalysators liegt.

Daher kann bei einer Vorrichtung, wie beispielsweise einem Stirlingmotor, die grundsätzlich auf einer kontinuierlichen Verbrennung durchführenden Vorrichtung basiert, wie bei dieser Ausführungsform, unter maximalem Einsatz der Fähigkeiten des Katalysators eine extrem lange Lebensdauer erreicht werden.

2. Ausführungsform

Diese Ausführungsform entspricht der ersten Ausführungsform, mit Ausnahme der Ausbildung der Wasserstoffgasquelle 6, wie sie in Fig. 2 gezeigt ist. Bei dieser Ausführungsform ist speziell ein Ventil 63 zwischen der Versorgungsvorrichtung 60 mit entionisiertem Wasser und der Mischvorrichtung 61 vorgesehen. Ein zur Mischvorrichtung 61 geführtes Brennstoffzuführrohr ist mit einem Ventil 64 versehen. Die Ausbildung ist derart, daß die beiden Ventile 63, 64 von der Steuereinheit 7 gesteuert werden.

Um die zugeführte Menge an Brennstoff und Wasser an die Maximalmenge der Stickoxide im Abgas anzupassen, werden die Durchsätze des Wassers und Brennstoffs bei der Vorrichtung dieser Ausführungsform von der Steuereinheit 7 so geregelt, daß die Menge an zugeführtem Wasserstoffgas eingestellt wird. Wie bei der ersten Ausführungsform kann eine geeignete Menge an Wasserstoffgas zugeführt werden, um das Abgas von Stickoxiden zu reinigen.

Wenn die Stickoxide und das Wasserstoffgas genau in äquivalenten Mengen miteinander vermischt sind, werden die Stickoxide in der Theorie durch chemische Reduktion vollständig gereinigt. Da ein Teil des Brennstoffs zur Erzeugung des Wasserstoffgases verwendet wird, könnte man vermuten, daß hierdurch der Wirkungsgrad des Motors reduziert wird. Durchgeführte Versuchsrechnungen unter Verwendung eines Motors mit einer Leistung von 20 kW zeigen jedoch, daß das Verhältnis zwischen dem für die Wasserstoffgaserzeugung verwendeten Brennstoff und dem zur Verbrennung eingesetzten Brennstoff maximal 1% beträgt, so daß auf diese Weise die negativen Auswirkungen auf den Wirkungsgrad des Motors vernachlässigbar sind.

Des weiteren kann das Vorerhitzen der Verbrennungsluft in ausreichender Weise durchgeführt werden, um hohe Verbrennungstemperaturen zu erreichen, und die Menge an zurückgewonnener Wärme wird erhöht. Dies trägt zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades des Motors bei.

3. Ausführungsform

Wie in Fig. 3 gezeigt, kann bei diesem Ausführungsbeispiel die Wasserstoffgasquelle 6 Wasserstoff durch

einen Teilverbrennungsprozeß erzeugen. In anderer Hinsicht entspricht dieses Ausführungsbeispiel dem vorherbeschriebenen. Des weiteren ist die Anordnung der Brennkammer 1, der Brennstoffquelle 2, der Luftquelle 3, der katalytischen Einheit 5 und der Steuereinheit 7 die gleiche wie in Fig. 1. Das kennzeichnende Merkmal dieser Ausführungsform besteht darin, daß das Verfahren zur Erzeugung des Wasserstoffgases nicht auf der Dampfreformer-Methode basiert, sondern statt dessen ein durch ein partielles Verbrennungsverfahren außerhalb der Brennkammer 1 erhaltenes Gas verwendet und dieses Gas als Wasserstoffgasquelle 6 benutzt. Genauer gesagt, es wird von einer Drossel 22 Gebrauch gemacht, um einen Teil des Brennstoffs in bezug auf die zugeführte Menge zu regulieren, und es wird eine Drossel 31 verwendet, um einen Teil der Luft in bezug auf die zugeführte Menge zu regulieren. Die auf diese Weise regulierte Luft und der auf diese Weise regulierte Brennstoff dringen in eine Wasserstofferzeugungsvorrichtung 65 ein, in der der Brennstoff teilweise oxidiert wird. Die erforderliche Menge an Wasserstoffgas, die erzeugt wird, wird dem Abgaskanal 4 zugeführt.

Wie in Fig. 4 gezeigt, kann die erforderliche Menge an Wasserstoffgas in entsprechender Weise dem Abgaskanal 4 zugeführt werden, indem die Zufuhrmenge eines Teiles des Brennstoffs und der Luft unter Verwendung eines Brennstoffsteuerventils 20' und eines Luftsteuerventils 31' anstelle der vorstehend erwähnten Drosseln 22 und 31 gesteuert wird.

Wie in Fig. 5 gezeigt, kann die erforderliche Menge an Wasserstoffgas auch dem Abgaskanal 4 zugeführt werden, indem man die Wasserstofferzeugungsvorrichtung 65 innerhalb der Brennkammer 1 anordnet und die Wärme des verbrannten Abgases ausnutzt.

4. Ausführungsform

Bei dieser in Fig. 6 gezeigten Ausführungsform wird die Wasserstoffquelle 6 realisiert, indem man unter Verwendung einer Wasserstoffgaserzeugungsvorrichtung 66, die auf einer Elektrolyse von Wasser unter Verwendung einer Protonen-leitenden Membran basiert, Wasserstoffgas erzeugt. Die erforderliche Menge des entstandenen Wasserstoffgases kann von der Vorrichtung 66 dem verbrannten Abgas innerhalb des Abgaskanales 4 zugeführt werden. Je nach dem speziellen Fall kann die erforderliche Menge an Wasserstoffgas direkt von einem Wasserstoffgastank zugeführt werden.

Bei jeder Ausführungsform kann eine Düse mit einer Vielzahl von Perforierungen oder einer einzigen Öffnung im Inneren des Abgaskanales 4 angeordnet und an die Wasserstoffgaszuführleitung 6 angeschlossen sein. Eine Leitplatte kann zwischen der Düse und der katalytischen Einheit 5 angeordnet sein, um einen gleichmäßigen Strom des Wasserstoffgases zu erreichen und die Mischung des Wasserstoffgases mit dem Abgas zu verbessern. Gemäß den Fig. 1 und 2 ist es möglich, den Dampfreformer 62 und die Konverter 63, 64 innerhalb des Wärmetauschers 11 anzuordnen.

Erfindungsgemäß wird somit eine Vorrichtung zum Herabsetzen des Anteiles der Stickoxide in einer Verbrennungsvorrichtung eines Stirlingmotors, die eine kontinuierliche Verbrennung durchführt, vorgeschlagen, die eine Brennkammer, Einrichtungen zum Versorgen der Brennkammer mit Brennstoff und Luft, einen Abgaskanal zum Abgeben eines durch die Verbrennung in der Brennkammer erzeugten Abgases, eine im Abgaskanal angeordnete katalytische Einheit zum Reini-

gen des abgegebenen Abgases von toxischen Komponenten und Wasserstoff Zuführeinrichtungen zum Zuführen von Wasserstoffgas zum Abgas, das in die katalytische Einheit eindringt, umfaßt. Das Wasserstoffgas wird dem Abgas, das in die katalytische Einheit einge- 5
 umgeben ist, zugeführt, und das Abgas wird dann in einer Umgebung auf vergleichsweise niedrigen Temperaturen von weniger als 250°C katalytisch reduziert, wodurch der Anteil der Stickoxide im Abgas erabgesetzt wird. 10

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herabsetzen des Stickoxidanteils in einer Verbrennungsvorrichtung, die eine kontinuierliche Verbrennung durchführt, bei dem die im Verbrennungsabgas, das Sauerstoffgas enthält und durch Verbrennung eines zugeführten Brennstoffs in der Verbrennungsvorrichtung erzeugt worden ist, enthaltenen Stickoxide in ihrem Anteil reduziert werden, indem sie durch eine katalytische Einheit geführt werden, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:
 Zuführen von Wasserstoffgas zum Verbrennungsabgas, das in die katalytische Einheit eindringt; und katalytisches Reduzieren des Verbrennungsabgases, dem das Wasserstoffgas zugeführt worden ist, innerhalb der katalytischen Einheit in einer Umgebung auf einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von weniger als 250°C, um auf diese Weise den Anteil der Stickoxide herabzusetzen. 15 20 25 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbrennungsvorrichtung ein Stirlingmotor ist.
3. Vorrichtung zum Herabsetzen des Stickoxidanteiles in einer Verbrennungsvorrichtung, die eine kontinuierliche Verbrennung durchführt, gekennzeichnet durch:
 eine Brennkammer (1);
 erste Zuführeinrichtungen zum Versorgen der Brennkammer (1) mit Brennstoff und Luft; 35 40
 einen Abgaskanal (4) zum Abführen des durch Verbrennung in der Brennkammer (1) erzeugten Abgases;
 im Abgaskanal (4) angeordnete katalytische Einrichtungen (5) zum Reinigen des Abgases von toxischen Komponenten; und zweite Zuführeinrichtungen zum Zuführen von Wasserstoffgas zum Abgas, das in die katalytischen Einrichtungen (5) eindringt. 45 50
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Zuführeinrichtungen die folgenden Bestandteile umfassen:
 Einrichtungen (16) zum Zuführen von entionisiertem Wasser; Mischeinrichtungen (61) zum Mischen des entionisierten Wassers der Einrichtung (60) mit einem Teil des Brennstoffs von den ersten Zuführeinrichtungen; 55
 einen Dampfreformer (62), der mit dem Gemisch aus entionisiertem Wasser und Brennstoff von den Mischeinrichtungen (61) versorgt wird, wobei die Mischeinrichtungen in der Brennkammer (1) an einer Stelle montiert sind, an der eine vorgegebene Temperatur erreicht wird; und
 Heiß- und Kalt-Shift-Converter (64), die an die Wasserdampfmodifiziereinrichtungen angeschlossen sind, um Wasserstoffgas zu erzeugen, das dem Abgas im Abgaskanal (4) zugeführt wird. 60 65
5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die zweiten Zuführeinrichtungen die folgenden Bestandteile umfassen:

Wasserstofferzeugungseinrichtungen zum Erzeugen von Wasserstoffgas;

erste Regeleinrichtungen zum Versorgen der Wasserstofferzeugungseinrichtungen mit einem geregelten Strom eines Teiles des Brennstoffs von den ersten Zuführeinrichtungen; und

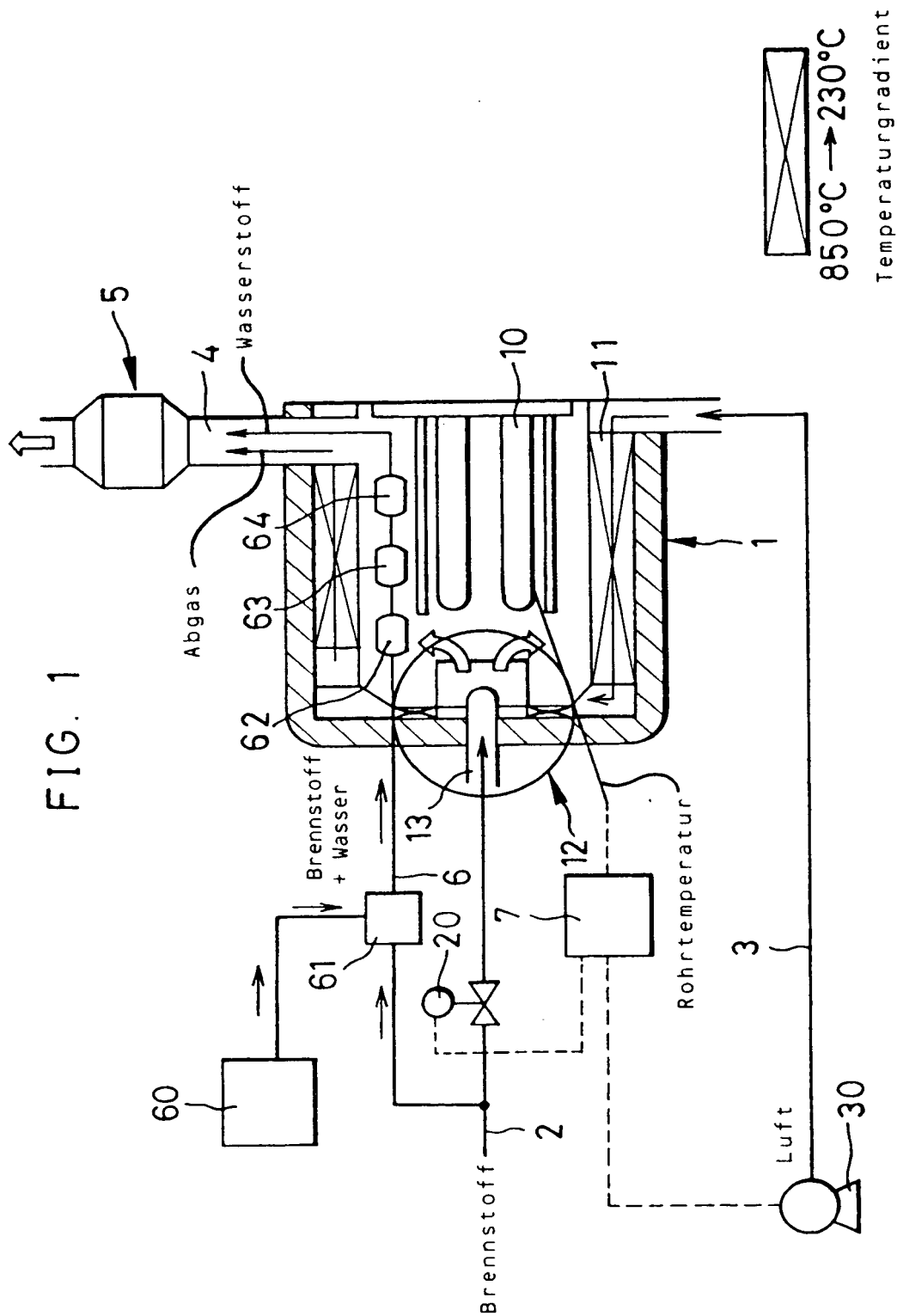
zweite Regeleinrichtungen zum Versorgen der Wasserstofferzeugungseinrichtungen mit einem geregelten Strom eines Teiles der Luft von den ersten Zuführeinrichtungen;

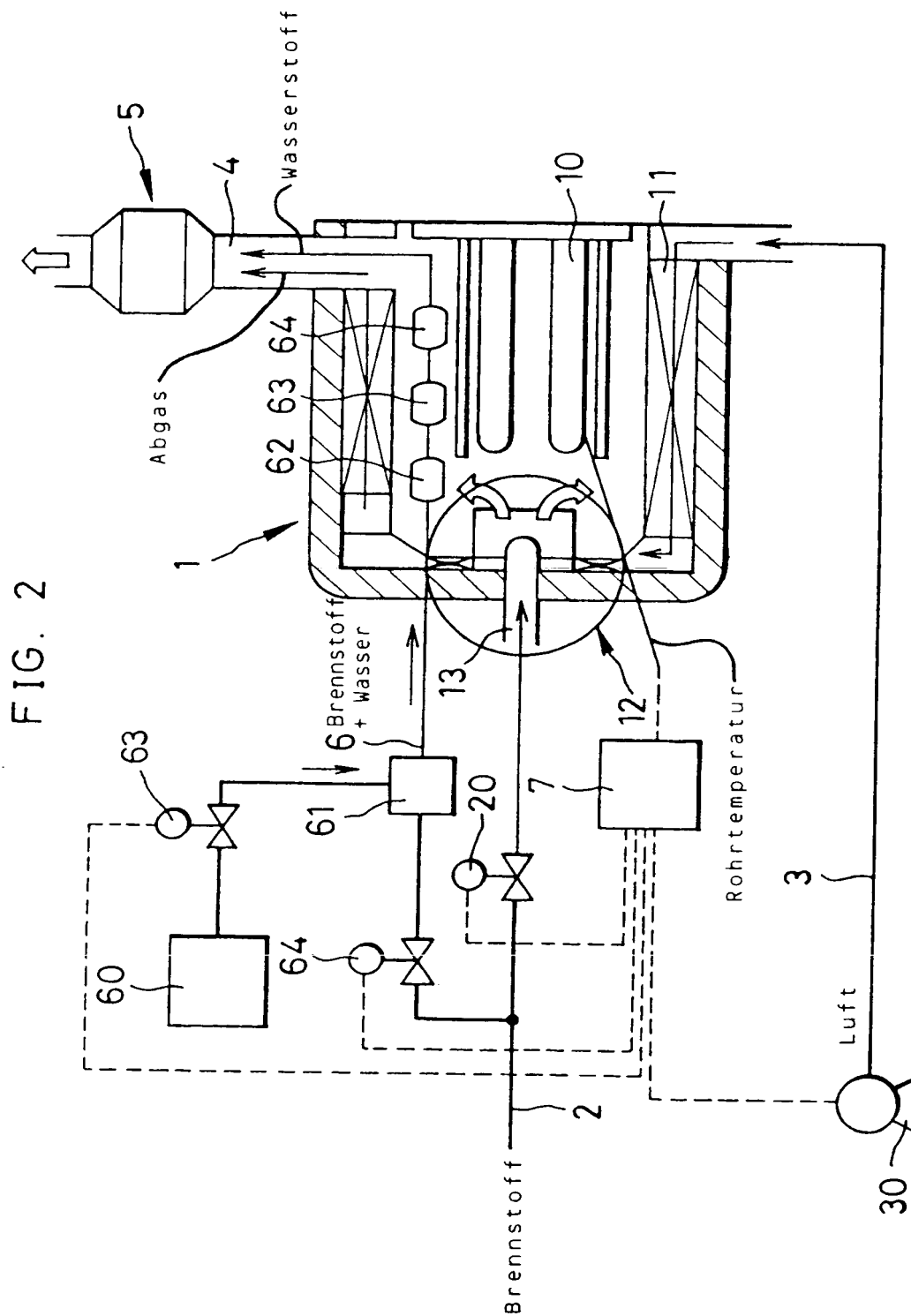
wobei die Wasserstofferzeugungseinrichtungen einen partiellen Verbrennungsprozeß durchführen und auf diese Weise das Wasserstoffgas erzeugen, das dann dem Abgas im Abgaskanal zugeführt wird.

6. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Zuführeinrichtungen Wasserstofferzeugungseinrichtungen (66) zum Erzeugen von Wasserstoffgas durch die Elektrolyse von Wasser unter Verwendung einer Protonenleitenden Membran umfassen, wobei das erzeugte Wasserstoffgas dem Abgas im Abgaskanal zugeführt wird.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -





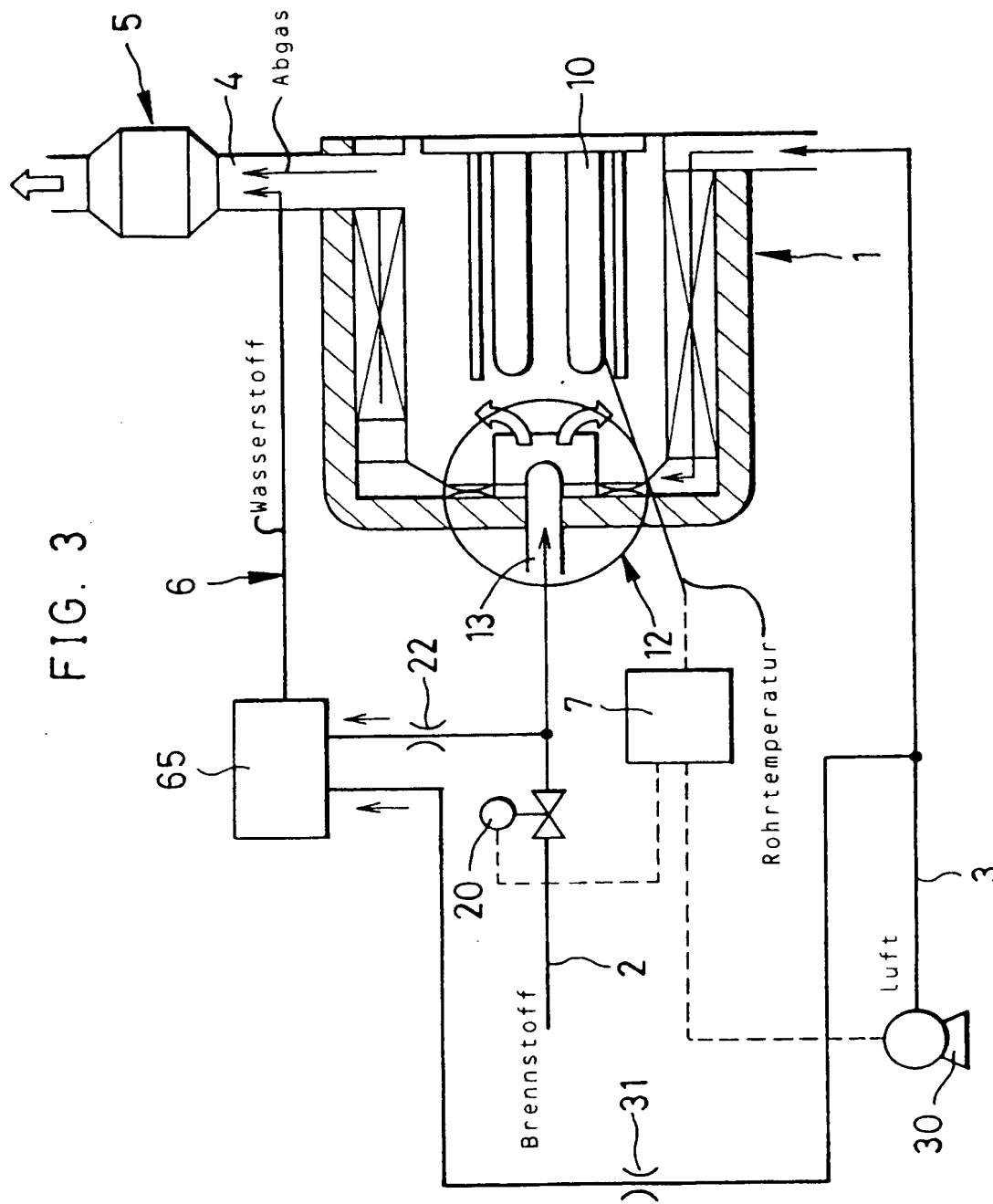


FIG. 4

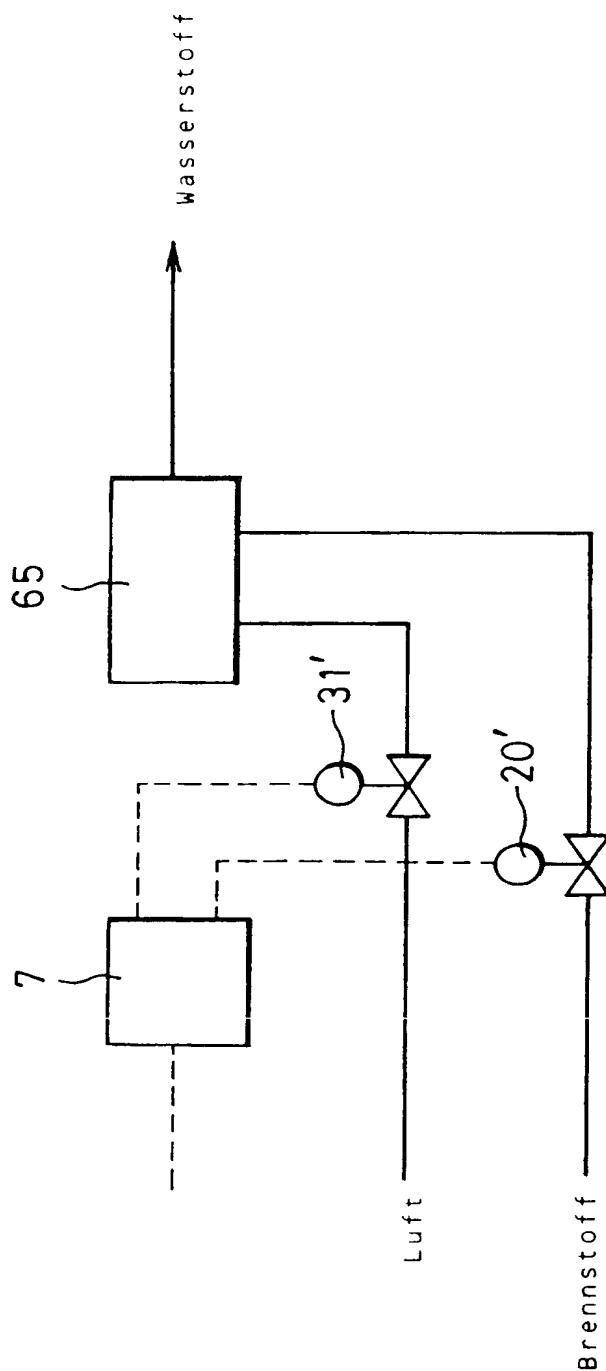
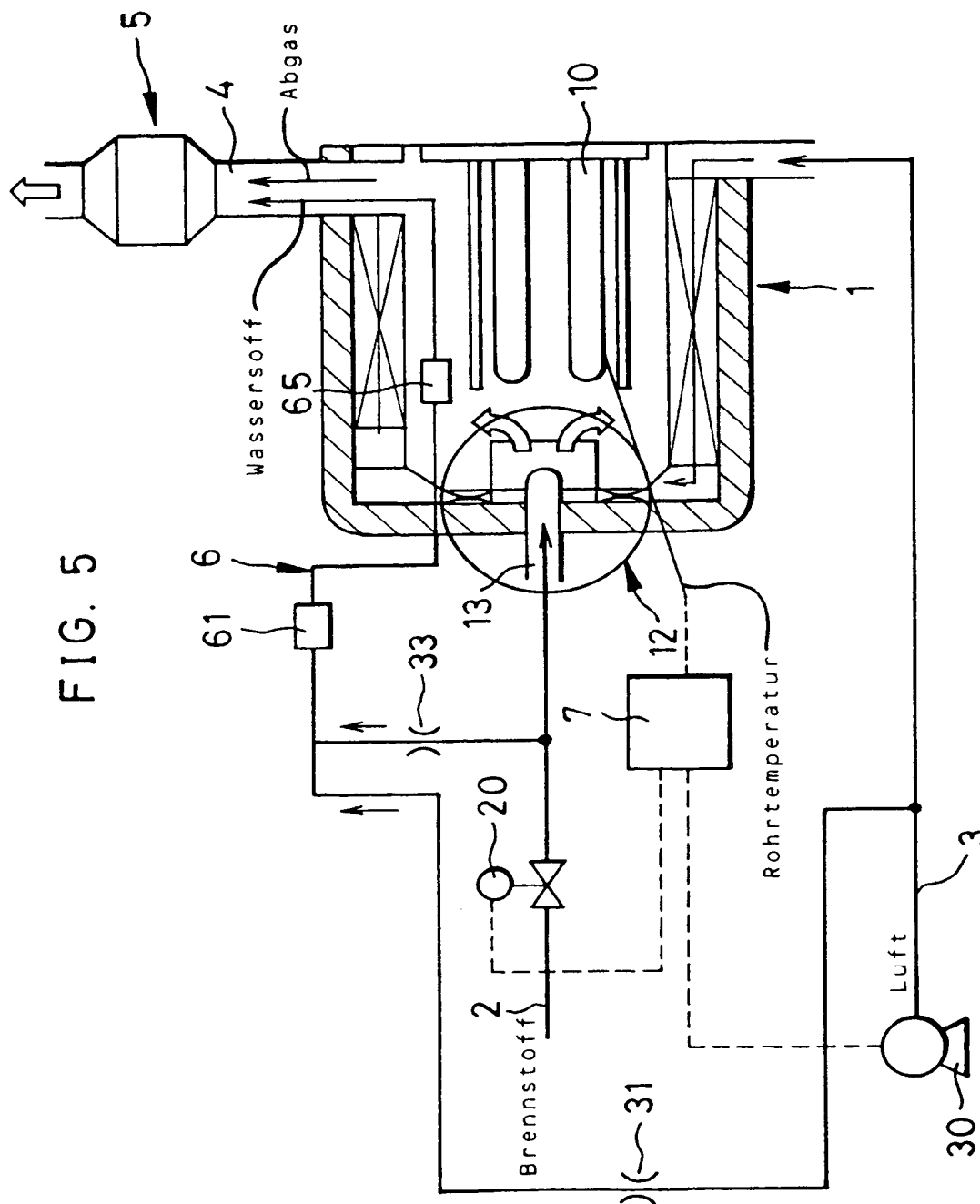


FIG. 5



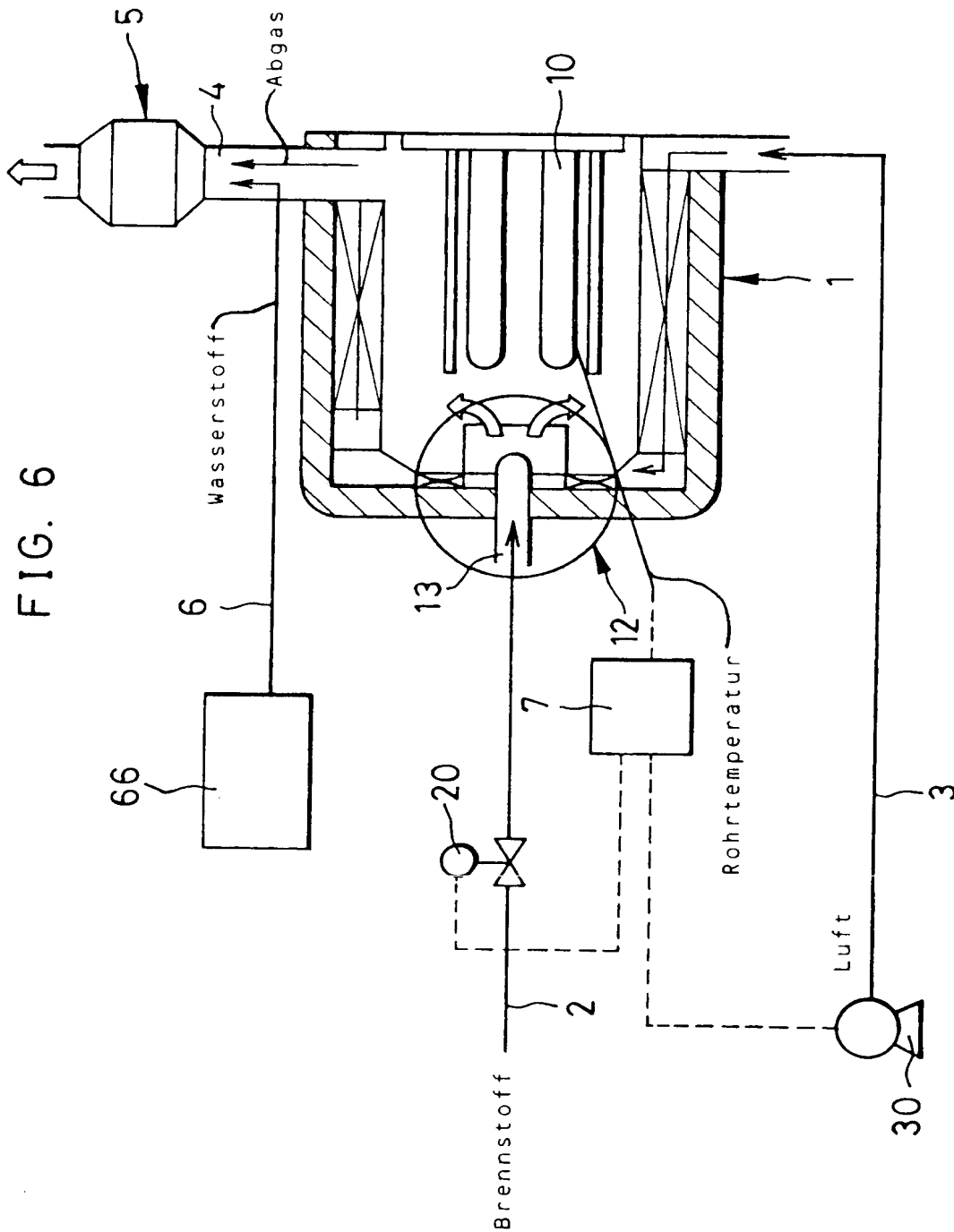


FIG. 7

